

**DST : Thermodynamique et Cinétique Chimique**

Date : 11 juin 2021

Durée : 1h30

Documents non autorisés

Responsable de l'épreuve : J-C. Soetens

**Exercice A : Thermochimie (5 points)**

L'objectif de cet exercice est de calculer la masse d'eau qu'il est possible de chauffer ou vaporiser en utilisant l'énergie libérée par la combustion d'une certaine quantité de gaz.

Soit la combustion du butane ( $C_4H_{10}$ ) dans du dioxygène pur. On considère une réaction sous une pression  $p=1$  bar pour laquelle tous les produits impliqués dans la réaction sont sous forme gazeuse.

**A-1)** Ecrire la réaction de combustion du butane.

**A-2)** Calculer l'enthalpie molaire standard de combustion du butane (à  $p = 1$  bar et  $T = 298$  K).

**A-3)** Calculer  $Q_p$ , l'énergie libérée par la combustion de 2.61 g de butane.

**A-4)** En considérant que l'eau est initialement liquide à 298 K, calculer la masse d'eau liquide qu'il est possible de chauffer de 298 K à 373 K à l'aide de la quantité d'énergie  $Q_p$ .

**A-5)** En considérant que l'eau est initialement liquide à 298 K, calculer la masse d'eau qu'il est possible de vaporiser à l'aide de la quantité d'énergie  $Q_p$ .

Données :

$$\Delta_f H_{298}^\circ(CO_{2(gaz)}) = -393.1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$C_{p,298}^\circ(H_2O_{(liq)}) = 75.2 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ(H_2O_{(gaz)}) = -241.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_{vap} H_{373}^\circ(H_2O) = 40.62 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ(C_4H_{10(gaz)}) = -124.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$M(C_4H_{10}) = 58 \text{ g.mol}^{-1}$$

On suppose les gaz parfaits,  $C_p$  indépendant de la température et aucune perte d'énergie (récipient ou autre).

### Exercice B : Equilibre de dissociation en phase gaz (8 points)

Sous  $p=1$  atm et  $T=300$  K, la fraction de  $N_2O_4$  dissociée suivant la réaction  $N_2O_4(gaz) = 2NO_2(gaz)$  est  $\alpha = 0.2$ .

**B-1)** Exprimer la constante d'équilibre  $K$  de cette réaction.

**B-2)** Calculer la constante d'équilibre  $K$  de cette réaction à  $T=300$  K.

**B-3)** Calculer la fraction  $\alpha$  de  $N_2O_4$  dissociée sous une pression  $p=0.05$  atm et une température  $T=300$ K.

Dans un récipient indéformable de volume  $V=20$  l, on introduit 46 g de  $N_2O_4$  à une température  $T=300$  K. Tout au long de l'expérience la température est maintenue constante à  $T=300$  K.

**B-4)** En supposant que la dissociation de  $N_2O_4$  n'a pas démarrée, calculer la pression initiale (en atm).

**B-5)** Calculer la fraction  $\alpha$  de  $N_2O_4$  dissociée une fois l'équilibre atteint.

**B-6)** Calculer à l'équilibre la pression totale et les pressions partielles en  $N_2O_4$  et  $NO_2$  (pressions exprimées en atm).

Données : 1 atm = 1.01325 bar = 101325 Pa.

$$M(N) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

On rappelle que l'activité d'un gaz parfait  $i$  est  $a_i = p_i/p^0$  avec  $p_i$  la pression partielle du gaz  $i$  et  $p^0$  la pression standard.

### Exercice C : Cinétique chimique (7 points)

On considère la réaction chimique suivante :  $SO_2Cl_2(gaz) \longrightarrow SO_2(gaz) + Cl_2(gaz)$

La cinétique de cette réaction de décomposition est étudiée à 350 °C dans un réacteur fermé indéformable en observant la pression totale. A l'instant initial le réacteur ne contient que du  $SO_2Cl_2$ .

Soient les mesures suivantes de pression totale dans le réacteur en fonction du temps. Au temps infini ( $\infty$ ) la réaction est totale.

Temps t (min)	20	40	60	120	$\infty$
P <sub>totale</sub> (atm)	0.874	1.008	1.100	1.273	1.386

**C-1)** Calculer la pression initiale  $P_0$  dans le réacteur.

**C-2)** Montrer que la pression partielle de  $SO_2Cl_2$  est à tout instant :  $P_{SO_2Cl_2} = 2 P_0 - P_{totale}$

**C-3)** Calculer la pression partielle (en atm) de  $SO_2Cl_2$  à  $t=40$  min.

**C-4)** Calculer la concentration (en mol/l) de  $SO_2Cl_2$  à  $t=40$  min.

**C-5)** En supposant qu'il s'agit d'une cinétique d'ordre 1, exprimer la constante de vitesse  $k$  en fonction du temps, de la pression totale  $P_{totale}$  et de la pression initiale  $P_0$ .

**C-6)** Utiliser les données expérimentales pour vérifier l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1. En déduire alors la valeur de la constante de vitesse en précisant bien son unité.